

LAMINATED MOLDINGS

Patent number: JP9011412
Publication date: 1997-01-14
Inventor: WATASE TAKANORI; FUKUDA TADANORI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- International: *B32B17/10; B32B27/00; B32B27/20; B32B27/30; C03C27/12; C08L29/04; C08L33/02; C08L33/06; C08L39/02; C08L41/00; C08L43/04; C09J129/04; C09J133/02; C09J133/06; C09J139/02; C09J141/00; C09J143/04; E06B5/16; B32B17/06; B32B27/00; B32B27/20; B32B27/30; C03C27/12; C08L29/00; C08L33/00; C08L39/00; C08L41/00; C08L43/00; C09J129/00; C09J133/02; C09J133/06; C09J139/00; C09J141/00; C09J143/00; E06B5/10; (IPC1-7): B32B27/20; B32B17/10; B32B27/00; B32B27/30; C03C27/12; C08L29/04; C08L33/02; C08L33/06; C08L39/02; C08L41/00; C08L43/04; C09J129/04; C09J133/02; C09J133/06; C09J139/02; C09J141/00; C09J143/04; E06B5/16*
- european:
Application number: JP19960083713 19960405
Priority number(s): JP19950106561 19950428; JP19960083713 19960405

Report a data error here

Abstract of JP9011412

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain laminated moldings having excellent transparency and capable of being used as a laminated glass sheet having a fire-proof function by holding a transparent molded product comprising a hydrophilic resin and a composition containing inorganic fine particles between two or more base sheets. **SOLUTION:** A transparent molded product, or an intermediate layer for laminated moldings, which is obtained from a transparent molded product, comprises, for example, a hydrophilic resin such as polyvinyl alcohol and a composition containing inorganic fine particles of at least one kind selected from among silica, antimony oxide, titania, alumina, zirconia and tungsten oxide, each having 1-300nm in mean particle size. The transparent molded product is obtained by such a method as the evaporation, distillation or membrane separation of a solution after composition components are once dispersed in a solvent to obtain a precursor composition solution, and thereafter subjected to heat treatment to a degree that transparency of the transparent molded product is not deteriorated. Further, laminated moldings are obtained by pressing the transparent molded product between two or more base sheets, at least one of which is a glass sheet, or by forming an intermediate film of the transparent molded product on one glass sheet and then laminating another glass sheet thereon.

Data supplied from the [esp@cenet](http://www.esp@cenet.com) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-11412

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/20			B 3 2 B 27/20	Z
17/10			17/10	
27/00			27/00	B
27/30	1 0 2		27/30	1 0 2
C 0 3 C 27/12			C 0 3 C 27/12	F
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-83713	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月5日	(72) 発明者	渡瀬 貞則 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-108561	(72) 発明者	福田 忠則 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平7(1995)4月28日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 積層成形体

(57) 【要約】

【課題】安価な水分散型無機微粒子を用い、かつ、透明性に優れ、防火機能を持つ合わせガラスとして使用可能な積層成形体を提供する。

【解決手段】2枚以上の基板間に、親水性樹脂および無機微粒子からなる組成物を挟持する積層成形体とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2枚以上の基板間に親水性樹脂と無機微粒子を含む組成物からなる透明成形体を挾持することを特徴とする積層成形体。

【請求項2】 組成物が架橋していることを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

【請求項3】 該親水性樹脂がポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

【請求項4】 該ポリビニルアルコールの酸化率が50モル%以上、100モル%以下、重合度が200以上、4000以下であることを特徴とする請求項2に記載の積層成形体。

【請求項5】 該ポリビニルアルコールが下記の一般式(A)で表される単位を分子構造中に1個以上有することを特徴とする請求項3に記載の積層成形体。

一般式(A) $-(CH_2-CHP)_n-$

(ここで、Pは $SiR^1, R^1, X^1, \dots, SiR^1, X^1, Y^1, \dots, SiR^1, X^1, Y^1, \dots, SiX^1, Y^1, Z^1, \dots, COOR^1, COOM^1, NH_2, NH_4M^1$ または SR^1 でかつ、 X^1, Y^1 および Z^1 は加水分解性基であり、aおよびbは0または1である。また、 R^1 は炭素数1~10の有機基、 R^1 は炭素数1~6の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、 R^1 はHまたは炭素数1~10の有機基、 M^1 はアルカリ金属、 M^1 はハロゲンである。さらに、nは1以上の整数である。)

【請求項6】 該一般式(A)におけるPが、 SiX^1, Y^1, Z^1, \dots であり、樹脂全体の重量に対するSiの重量比が0.01%以上10%以下であることを特徴とする請求項5に記載の積層成形体。

【請求項7】 該一般式(A)におけるPが、 SiX^1, Y^1, Z^1, \dots であり、 X^1, Y^1, Z^1 が炭素数1~10のアルコキシまたはフェノキシ基、ヒドロキシ基またはOM'基(M' はNa、K、Liなどのアルカリ金属)であることを特徴とする請求項5に記載の積層成形体。

【請求項8】 該無機微粒子が、平均粒子径1~300nmのシリカ、酸化アンチモン、チタニア、アルミナ、ジルコニアおよび酸化タングステンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

【請求項9】 該無機微粒子が、水を80重量部以上含む溶媒に分散したコロイド状微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

【請求項10】 下記の一般式(B)で表される有機ケイ素化合物を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

一般式(B) R^1, R^1, SiX^1, \dots

(ここで、 R^1 は炭素数1~10の有機基であり、 R^1 は炭素数1~6の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、 X^1 は加水分解性基であり、aおよびbは0または1である。)

2

【請求項11】 下記の一般式(C)で表されるアルミニウムキレート化合物を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

一般式(C) AlX^1, Y^1, \dots

(ここで、式中の X^1 はOL(Lは低級アルキル基を示す)、 Y^1 は、一般式(D) $M^1COCH_2COM^1$ (M^1, M^1 はいずれも低級アルキル基)、および一般式(E) $M^1COCH_2COOM^1$ (M^1, M^1 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも一つであり、nは0、1または2である。)

【請求項12】 リン化合物を0.1重量部以上、30重量部以下含むことを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

【請求項13】 該リン化合物がホスホン酸化合物であることを特徴とする請求項12に記載の積層成形体。

【請求項14】 不燃性液体を0.1重量部以上、30重量部以下含むことを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

【請求項15】 該不燃性液体において、水が50重量%以上の割合で含有されていることを特徴とする請求項14に記載の積層成形体。

【請求項16】 該基板のうち少なくとも1枚がガラスであることを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

【請求項17】 積層成形体が合わせガラスであることを特徴とする請求項1に記載の積層成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層成形体に関し、特に、難燃性、耐火性、防火性、防炎性、防煙性などに優れた合わせガラスなどに好適に用いられる積層成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にプラスチック材料は軽量で、耐衝撃性、加工性および大量生産性に優れることから、多様な分野において金属やガラスなどの無機材料の代替材料として使用され、その需要は拡大の一途にある。また、プラスチック材料を無機材料と組み合わせて相互に複合材料化することにより、有機材料・無機材料それぞれの有する性能を相互に補完するだけでなく、それぞれ単独では得られない新たな特性が得られる。このような有機無機複合材料を用いて製造された製品は、有機材料・無機材料いずれかを単独で用いた製品よりもその性能が大幅に高まることが期待できる。

【0003】現在、無機材料として最も広く使われている材料は、ガラスである。ガラスは、 SiO_2 を主成分とし、透明性、耐久性、耐候性、耐熱性、不燃性、低波長分散性などに優れており、透明性を要求される用途、例えばめがねレンズ・コンタクトレンズ・オブティカルフィルターなどの光学分野、窓ガラスなどの建材分

野、その他日常家庭用品にまで幅広く用いられている。ガラスは、その優れた特性もさることながら、地球上に無尽蔵であるケイ砂を原料とし、リサイクル性にも優れており、原材料費が極めて安価であることが特筆すべき特長として挙げられる。しかし、比重が大きい、柔軟性や耐衝撃性に乏しいといった欠点もあり、これらの点を改良した有機材料がガラスの代替材料として用いられている。その具体例としては、めがねレンズ・コンタクトレンズ・オブティカルフィルターなどの光学用製品がある。その場合、有機材料としてはポリメタクリル酸メチル・ポリスチレン・ポリカーボネート・非晶性ポリオレフィン・ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネートなどの透明樹脂が用いられ、耐衝撃性・成形性・低比重性・高屈折性においてガラスよりも優れている。また、ガラスと有機材料を併用しガラス単独では得られない特性を付与した製品も広く使われている。その具体例は、建築用あるいは自動車用などの合わせガラスである。合わせガラスは、2枚の板ガラスの間に有機フィルムからなる中間膜を挟持したガラスであり、中間膜材料としてポリビニルブチラル・ポリ塩化ビニル・ポリビニルアルコールなどの透明樹脂が用いられている。合わせガラスは、通常の板ガラスに、耐衝撃性・耐貫通性・飛散防止性を付与されている。これらの製品に用いられている有機材料すなわち透明樹脂は、ガラスと同等の透明性を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの透明樹脂は、耐熱性・耐候性・耐光性・耐摩耗性（表面硬度）の面でガラスより劣っている。さらに、これらの透明樹脂は、光学材料としては低波長分散性・低複屈折性において不十分であり、建築材料としては不燃性（難燃性）において全く不十分である。そこで、透明樹脂中に無機成分を分散させることにより、無機成分の効果により耐熱性・耐候性・耐光性・耐摩耗性（表面硬度）・不燃性（難燃性）の付与が可能となる。このような有機材料と無機材料の混合あるいは複合材料に関する発明は、特表平6-509131（国際公開番号W093/01226）など数多く見られる。しかし、無機材料としてはシリカゲルやアルミナゲルなどのメタラゲルが用いられており、メタラゲル自身の縮合体はガラスと同程度の耐衝撃性しか有しないので、無機材料の含有率が多くなるほど、材料中の耐衝撃性が低下する問題がある。かかる問題を解決するためには、特開平6-166829に示されるように無機成分として無機微粒子を添加する方法がある。この場合、透明性を保つためには、無機微粒子の粒子径は少なくとも光学波長オーダー以下すなわち400nm以下であればよい。したがって、シリカ微粒子を例にすれば、粒子内ではシラノール縮合による強固な三次元網目構造を形成しながら、粒子表面と有機成分が化学結合および／あるいは水素結合して混合

あるいは複合材料を成している。よって、シリカゲルを無機成分として添加した場合に比べると、同じ重量比では微粒子添加品の方が強固な三次元網目構造を有するので、耐衝撃性の低下に寄与するシラノール結合の数は少なくなる。ただし、耐衝撃性の低下を防ぐ目的で無機微粒子を添加する場合、無機微粒子の凝集を防ぐためには、無機微粒子の表面状態が有機成分とのある程度の親和性を有していなければならない。よって、光学波長オーダー以下の無機微粒子を扱うため、溶剤分散型微粒子を用いざるを得ないことから、従来は低級アルコールやセロソルブ系の有機溶剤分散型無機微粒子（例えば、触媒化成工業（株）製；OSCAL1132, 1232, 1332, 1432, 1532, 1622, 1772）が用いられている。一般に、溶剤分散型無機微粒子としては、水分散型が最も安価であり広く使われている。ただし、この水分散型無機微粒子の表面は親水性であり、疎水性を示す有機成分とそのまま共存させた場合、無機微粒子の凝集およびそれにともなう沈降現象により、透明な混合あるいは複合材料は得られない。特に、水分散型無機微粒子を使用した場合には、単体で形態保持性を有する成形体は、透明性が発現しない。このように、安価な水分散型無機微粒子使用時にかかる成形体を積層成形体の中間層として用いると透明性が大きく損なわれる可能性がある。

【0005】上述したように、今迄、安価で防火性に優れた透明な合わせガラスは得られておらず、透明性に優れ、防火機能を持つ合わせガラスとして使用可能な積層成形体が強く求められていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、安価な水分散型無機微粒子を用い、かつ、透明性に優れ、防火機能を持つ積層成形体を鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0007】本発明は、2枚以上の基板間に、親水性樹脂および無機微粒子からなる組成物からなる透明成形体を挟持することを特徴とする積層成形体に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における親水性樹脂としては、共存する無機微粒子が前駆組成溶液もしくは透明成形体中もしくは合わせガラス中間膜中で凝集せずに安定して分散する程度の親水性があれば、特に限定されるものではない。特に、水溶性樹脂は、親水性が良好であり、好ましく用いられる。

【0009】このような水溶性樹脂の具体例としては、天然高分子系ではコーンスターチ・小麦でんぶん・かんしょでんぶん・馬鈴薯でんぶん・タピオカでんぶん・米でんぶんなどのでんぶん類、ふのり・寒天・アルギン酸ソーダなどの海藻類、アラビアゴム・トラガカントゴム・トトロアオイ・コンニャクなどの植物性粘質物類、にかわ・カゼイン・ゼラチン・卵白・血漿たんぱくなどの

動物性たんぱく類およびプルラン・テキストランなどの発酵粘質物類が挙げられ、半合成高分子系では可溶性デンプン・カルボキシルでんぷん・ブリティッシュゴム・ジアルデヒドでんぷん・デキストリン・カチオンでんぷんなどのデンプン質類またはビスコース・セルロースのヒドロキシルアルキル置換誘導体・カルボキシルメチルセルロース・ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース類、合成高分子系では一般にポリビニルアルコールと称されるポリ酢酸ビニルの完全または部分鹸化物・ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール・ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸およびその金属塩・ポリ(メタ)アクリル酸およびその金属塩・ポリヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレートまたはその共重合体・アルキルポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレートポリマーまたはその共重合体、親水性ウレタン樹脂・ポリビニルピロリドン・水溶性アルキッド・ポリビニルエーテル・ポリマレイン酸共重合体・ポリエチレンイミン、無機高分子系ではポリリン酸ソーダ、水ガラスなどが挙げられる。

【0010】また、かかる親水性樹脂に反応性官能基を導入した樹脂も好ましく用いられる。導入される官能基としてはカチオン性、アニオン性およびノニオン性のいずれであってもよく、親水性あるいは無機微粒子との相溶性を向上させるためには、ヒドロキシ基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシ基、カルボキシル基、カルボキシアルキルエステル基、カルボキシフェニルエステル基、シラノール基、アルコキシシラノール基、フェノキシシラノール基、チオール基、チオアルキルエステル基、チオフェニルエステル基、エポキシ基、スルホン基、アミノ基などの反応性官能基が好ましく導入される。また、これらの官能基がイオン化して、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 NH^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- などのイオンとイオン結合してもよい。また、かかる官能基がエステル化し、アルコキシ基またはフェノキシ基を含んでいてもよい。かかるアルコキシ基またはフェノキシ基は、炭素数1~10のものが好ましく用いられる。

【0011】また、無機微粒子とのシロキサン結合し得るシラノール基含有ポリマーも好ましく用いられる。シラノール基の具体例は、一般式 $-SiX^a.Y^b.Z^c$ 、 $...$ で示される。(ここで、 X^a 、 Y^b 、 Z^c は炭素数1~10のアルコキシまたはフェノキシ基、ヒドロキシ基またはOM'基(M'はNa、K、Liなどのアルカリ金属)であり、aおよびbは0または1である。ただし、 X^a 、 Y^b 、 Z^c は、互いに同じであっても異なってもよい。)かかる親水性樹脂に反応性官能基を導入した樹脂の中では、無機微粒子との相溶性、架橋性の点からヒドロキシ基含有ポリマー、例えばヒドロキシルアルキルセルロース、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレートまたはその共重合体、または、一般にポリビニルアルコールと呼ばれるポリ酢酸ビニルの完全または部分鹸化

物が好ましい。さらにヒドロキシルアルキルセルロースの具体例としては、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどが挙げられる。また、ポリヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレートとしては、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタアクリレート、ポリヒドロキシプロピルアクリレート、ポリヒドロキシプロピルメタアクリレートやこれらのポリマー中への他のモノマー、例えばメチルメタアクリレートなどを共重合させたポリマーなどが挙げられる。さらに、ポリビニルアルコールとしては、好ましくは平均重合度が200~4000、鹸化度が50モル%以上、より好ましくは平均重合度が250~3000、鹸化度が60モル%以上、さらにより好ましくは平均重合度が400~1500、鹸化度が80モル%以上のポリビニルアルコールが用いられる。平均重合度が200より小さい場合は耐水性に乏しく、また4000より大きい場合は塗料化した後粘度が大きくなるため作業上の問題がある。さらに鹸化度が50モル%より低い場合は親水性の面で十分な性能が期待できない。

【0012】かかる親水性樹脂として、シラノール基とヒドロキシ基を共に有するポリマーが特に好ましく用いられ、その中でもシラノール基を有するポリビニルアルコールがより好ましく用いられる。

【0013】本発明で用いられる好ましいポリビニルアルコールとしては、下記の一般式(A)で表される単位を分子構造中に1個以上有するものが挙げられる。

一般式(A) $-(CH_2-CHP)_n-$

(ここで、Pは $SiR^1.R^2.X^1.X^2.Y^1.Y^2.Z^1.Z^2.COOR^3.COOM^4.NH.M^4$ または SR^1 でかつ、 X^1 、 Y^1 および Z^1 は加水分解性基であり、aおよびbは0または1である。また、 R^1 は炭素数1~10の有機基、 R^2 は炭素数1~6の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、 R^3 はHまたは炭素数1~10の有機基、 M^4 はアルカリ金属、 M^4 はハロゲンである。さらに、nは1以上の整数である。)これらの中で、一般式(A)におけるPが、 $SiX^1.Y^1.Z^1$ であるものがより好ましく、さらに、樹脂全体の重量に対するSiの重量比が0.01%以上10%以下であるものがさらに好適であり、また、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 は、それぞれ炭素数1~10のアルコキシまたはフェノキシ基、ヒドロキシ基またはOM'基(M'はNa、K、Liなどのアルカリ金属)であるものがさらに好適である。 X^1 、 Y^1 、 Z^1 は、同一であっても異なってもさしつかえない。

【0014】本発明で用いられるポリビニルアルコールに導入される官能基の含有率は特に限定されるものではないが、導入前の樹脂の重量に対し、重量比にして0.01%~50%の範囲が好ましく用いられる。0.01

%以下では無機微粒子、特に水分散型無機微粒子の分散性付与性に乏しく、50%以上の場合は親水性樹脂の分子内での反応・架橋が進行するので、親水性樹脂が疎水化し、親水性が損なわれる。また、親水性樹脂は、透明性を損なわない範囲で無機物などとの複合系にすることも可能であり、また、シロキサン結合やフォスファゼン結合などの無機性結合が含まれていてもよい。

【0015】また、これらの樹脂はそれぞれ単独で使用、あるいは2種以上を併用することが可能であり、さらに各種硬化剤、架橋剤などを用いて三次元架橋することも可能である。

【0016】さらに、親水性樹脂の透明性は、無着色時の全光線透過率を指標として表した場合、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上である。また、光学等方性が要求される用途、例えば、液晶ディスプレイ用基板、光ディスク基板等の場合は、複屈折は30nm以下が好ましく、15nm以下がより好ましい。

【0017】また、本発明における無機微粒子は、成形体もしくは合わせガラス用中間層として透明性を損なわないものであればとくに限定されない。作業性向上、透明性付与の点から特に好ましい例としては、コロイド状に分散したゾルが挙げられる。さらに具体的な例としては、シリカゾル、酸化アンチモンゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、アルミナゾル、酸化タングステンゾルなどが挙げられる。無機微粒子の分散性を改良するために各種の微粒子表面処理を行っても、あるいは、各種の界面活性剤やアミンなどを添加してもよい。さらに、かかる無機微粒子をコロイド状分散体として分散させる場合の分散溶媒は、特に限定されないが、積層成形体の防火性能を保持するため、水を主成分とする溶媒が好ましい。かかる溶媒における水の含有率は、60重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。

【0018】かかる無機微粒子の粒子径は、特に限定されないが、通常は1~200nm、好ましくは5~100nm、さらに好ましくは20~80nmのものが使用される。平均粒子径が約1nmに満たないものは分散状態の安定性が悪く、品質の一定したものを得ることが困難であり、また200nmを超えるものは成形体および合わせガラス用中間層の透明性が悪く、濁りの大きなものしか得られない。

【0019】また、かかる無機微粒子の添加量は、特に限定されないが、効果をより顕著に表すためには、透明成形体中における親水性樹脂の重量に対して1重量%以上、95重量%以下であることが好ましく、5重量%以上、80重量%以下であることがより好ましい。1重量%未満では、明らかな添加の効果が認められず、また、95重量%を超えると成形体および積層成形体用中間層自体の機械的強度、韌性、耐衝撃性が低下するなどの問題を生じる場合がある。

【0020】なお、本発明において好ましく使用される

無機微粒子としては、平均粒子径が約5~200nmの微粒子状シリカが挙げられる。この微粒子状シリカは、高分子量無水ケイ酸の水および/またはアルコールなどの有機溶媒中のコロイド状分散体である。本発明では平均粒子径約5~50nmのものが好ましく使用され、約7~50nmの径のものが特に好ましい。平均粒子径が約5nmに満たないものは分散状態の安定性が悪く、品質の一定したものを得ることが困難であり、また200nmを超えるものは生成塗膜の透明性が悪く、濁りの大きなものしか得られない。

【0021】また、本発明の透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層においては、難燃性、不燃性、耐水性および他の素材との接着性向上の点から有機ケイ素化合物およびアルミニウムキレート化合物が好ましく用いられる。また、これらの親水性樹脂、有機ケイ素化合物およびアルミニウムキレート化合物は、それぞれ1種または2種以上添加することが可能である。

【0022】有機ケイ素化合物としては、特に限定されるものではないが、下記の一般式(B)で表される有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物が好適である。一般式(B) R^1, R^2, SiX^3, \dots (ここで、 R^1 は炭素数1~10の有機基であり、 R^2 は炭素数1~6の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、 X^3 は加水分解性基であり、aおよびbは0または1である。)

具体的な例としては、(i)メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、iso-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケート、およびt-ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類、およびその加水分解物、(ii)メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリアセトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリジドキシメチルトリメトキシシラン、グリジドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリジド

キシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブ

ロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3、4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3、4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブ

ロポキシシラン、 β -(3、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3、4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3、4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3、4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3、4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシラン、またはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物、およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメト

キシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブロボキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン、ジフェノキシシランまたはジアシルオキシシラン類またはその加水分解物が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は、1種または2種以上添加することが可能である。

【0023】これらの有機ケイ素化合物は、硬化をより促進させるために加水分解して使用することが好ましい。加水分解物は、純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって得られる。純水あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度合いをコントロールすることも容易である。加水分解に際しては、一般式(B)で示される化合物に含まれる加水分解性基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で好ましい。

【0024】加水分解によりアルコール等が生成するので無溶媒で加水分解反応を行うことが可能である。また、加水分解反応をさらに均一に行なう目的で有機ケイ素化合物と溶媒とを混合した後、加水分解を行なうことも可能である。また、目的に応じて加水分解後にアルコール等を加熱および/または減圧下に適量除去して使用することも可能であり、さらに適当な溶媒を添加することも可能である。

【0025】かかる有機ケイ素化合物の添加量は、特に限定されないが、効果をより顕著に表すためには、透明成形体中もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層に0.01重量%以上、95重量%以下であることが好ましく、0.05重量%以上、90重量%以下であることがより好ましい。すなわち、0.01重量%未満では、明らかな添加の効果が認められず、また、95重量%を越えると成形体もしくは成形体から得られる積層成形体用中間層自体の機械的強度、靱性、耐衝撃性が低下するなどの問題を生じる場合がある。

【0026】かかる有機ケイ素化合物とともに用いられるアルミニウムキレート化合物としては、次の一般式(C)で示されるアルミニウムキレート化合物が特に好ましく用いられる。

【0027】一般式(C) $AlX^1_nY^1_{3-n}$

式中の X^1 は OL (L は低級アルキル基を示す)、 Y^1 は、一般式(D) $M^1COCH_2COM^1$ (M^1 、 M^1 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子および、一般式(E) $M^1COCH_2COOM^1$ (M^1 、 M^1 はいずれも低級アルキル基)で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも一つであり、 n は0、1または2である。

【0028】上記の一般式(C)で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種化合物を挙げることができるが、組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点から、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムジ- n -ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ- i so-ブトキシドモノメチルアセトアセテートなどが特に好ましい。これらのアルミニウムキレート化合物は、1種または2種以上を混合して使用することも可能である。

【0029】かかるアルミニウムキレート化合物の添加量は、特に限定されないが、効果をより顕著に表すためには、透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層中に0.01重量%以上、10重量%以下添加することが好ましく、0.05重量%以上、5重量%以下添加することがより好ましい。すなわち、0.01重量%未満では、明らかな添加の効果が認められず、また、5重量%を超えると成形体自体の機械的強度、靱性、耐衝撃性が低下するなどの問題を生じる場合がある。

【0030】さらに、本発明の透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層においては、難燃性、耐熱性、耐火性、防火性、防炎性および防煙性向上の点から難燃剤が好ましく添加される。添加し得る難燃剤の種類は、得られる積層成形体の透明性を損なうものでなければ特に限定されないが、ハロゲン系化合物、リン化合物、リン酸化合物、アンチモン化合物、アルミニウム化合物、難燃性樹脂が好ましく用いられる。さらに好ましくは、中間層の透明性保持の観点から親水性化合物が用いられる。例えば、リン酸化合物の内でも水溶性に富むホスホン酸化合物は最も好ましく用いられる。具体的には、エチルジエチルホスホアセテート・エチルジアシッドホスフェート・ブチルアシッドホスフェート・ブチルピロホスフェート・ブトキシエチルアシッドホスフェート・2-エチルヘキシルアシッドホスフェート・オイレルアシッドホスフェート・テトラコシルアシッドホスフェート・ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェ

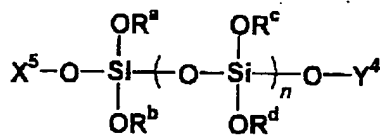
ート・エチレングリコールアシッドホスフェート・(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシッドホスフェート・ニトリルトリス(メチレン)ホスフェート・1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスフェートが挙げられる。またこれらホスホン酸化合物の金属塩あるいはメラミン塩などの有機塩も用いられる。また、かかる難燃材は、1種または2種以上添加することが可能である。

【0031】さらに、本発明の透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層には、防火性能をさらに向上させる目的で、不燃性液体を添加することが好ましい。不燃性液体は、自己発火性または引火性を有しないものでかつ、透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層の透明性を損なわないものであれば特に限定されるものではない。また、かかる不燃性液体は、1種または2種以上添加することが可能であり、好ましくは、安定性、不燃性、親水性樹脂との親和性から水または水を主成分とする液体が用いられる。このような不燃性液体の添加量は、0.1重量%以上、30重量%以下が好ましい。また、かかる不燃性液体中の水の含有率は、50重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。

【0032】さらに、本発明における透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層には、親水性樹脂、無機微粒子、有機ケイ素化合物、アルミニウムキレート化合物、水、難燃剤の他に、透明性を損なわない範囲で他の添加物を添加することができる。例えば、表面硬度、耐熱性、耐薬品性、透明性などの諸特性を考慮した場合には、有機高分子としてシリコン系樹脂を添加してもよい。この場合、前記一般式(B)で示される有機ケイ素化合物ないしはその加水分解物から得られるポリマ、または、下記一般式で示される有機ケイ素化合物ないしはその加水分解物から得られるポリマを用いることがより好ましい。これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以上添加することが可能である。

【0033】

【化1】



(ここで、 n は自然数、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d は、それぞれ水素または炭素数1~5のアルキル基、 X^5 および Y^4 は加水分解性基であり、加水分解後はシロキサン結合を形成する)

さらに、透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層の透明性などの性能を大幅に低下させない範囲で、無機微粒子以外の無機酸化物なども添加す

ることができる。これらの添加物の併用によって基材との密着性、耐薬品性、表面硬度、耐久性、染色性などの諸特性を向上させることができる。添加可能な無機材料としては、 M° (OR) で表される金属アルコキシド、キレート化合物および/またはその加水分解物が挙げられる。(ここでRはアルキル基、アシル基、アルコキシアルキル基であり、mは金属Mの電荷数と同じ値である。 M° としてはケイ素、チタン、ジルコン、アンチモン、タンタル、ゲルマニウム、アルミニウムなどである。)

さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤を添加して、耐候性、耐光性、耐熱劣化特性、帯電防止性を向上させることも有用である。特に、耐薬品性や耐熱性を低下させずに、耐候性、耐光性、耐熱劣化特性、帯電防止性を向上させることが可能なことから、紫外線吸収性、あるいは、酸化防止性を有するモノマを共重合させることが好ましい。このようなモノマの好ましい例としては、不飽和二重結合を有するベンゾフェノン系紫外線吸収剤、不飽和二重結合を有するフェニルベンゾエート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミノ基を置換基として有する(メタ)アクリルモノマなどが挙げられる。これらの共重合モノマは0.5~20重量%の範囲で使用されることが好ましい。0.5重量%未満の場合には添加効果が認められず、また、20重量%を超える場合には、耐熱性、機械的強度などが低下する傾向がある。

【0034】さらに、かかる透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層には各種の添加剤を含有させることも可能である。これらの添加剤としては、表面平滑性を改良する目的で各種の界面活性剤が使用可能であり、具体的には、シリコン系化合物、フッ素系界面活性剤、有機界面活性剤などが使用できる。さらに、親水性樹脂および有機ケイ素化合物と相溶性のよい有機ポリマー、例えばアルコール可溶性ナイロン、さらにはエチルシリケート、n-プロピルシリケート、i-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケート、t-ブチルシリケートなどの4官能シラン化合物も添加することが可能である。また、各種エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂なども好適である。

【0035】さらに、硬化促進や低温硬化などを可能とする目的で各種の硬化剤を併用してもよい。硬化剤としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤などが使用される。これらの硬化剤の具体例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物、あるいは金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩、さらには、過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙げられる。これらの硬化剤は2種以上混合して使用することも可能である。これらの硬化剤の中でも、前駆組成溶

液の安定性、透明成形体製造後および透明成形体から得られる積層成形体用中間層製造後の成形体・中間層の着色の有無などの点から、特に前記のアルミニウムキレート化合物が有用である。また、前駆組成溶液には、塗布時におけるフローを向上させ、透明成形体表面の平滑性を向上させて表面の摩擦係数を低下させる目的で各種の界面活性剤を添加することが可能であり、とくにジメチルポリシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。これらの添加成分は、本発明が適応される用途に応じて、耐熱性、耐候性、接着性あるいは耐薬品性などの種々の実用特性を改良するものであり、1種、あるいは複数種類添加することができる。

【0036】また、本発明の透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層の製造方法は特に限定されるものではないが、好ましくは、親水性樹脂と無機微粒子を均一に分散させるために、一度組成成分を溶媒中に分散し前駆組成溶液を得た後、溶媒を蒸発、留去または膜分離などの方法で除去して製造する方法が用いられ、さらに好ましくは、キャスト成形によって製造する方法が用いられる。この場合、溶媒を除去するために、透明性および組成成分の分散性を損わない程度に加熱および/または減圧することができる。組成成分の硬化を促進する意味で、25~120℃、さらに好ましくは、40~95℃の範囲での加熱は好適に行われる。

【0037】前駆組成溶液の溶媒は、特に限定されるものではないが、親水性樹脂の溶解性から水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、その他のアルコール、アセトン、ジアセトンアルコール、DMF、DMSO、ジメチルイミダゾリジノンなどが好適に用いられ、それぞれ単独または複数種の混合溶媒として好適に用いられる。また、無機微粒子の原料として水または有機溶媒に分散したコロイド状分散体を用いた場合、前駆組成溶液の溶媒は無機微粒子の分散溶媒と相溶性するものが好ましい。特に、安価でかつ可燃性蒸気が発生しないことなどから、水溶媒に分散したコロイド状分散体は水性塗料の無機添加剤等に好適に用いられているが、かかる水溶媒分散体を無機微粒子の原料として用いた場合は、前駆組成溶液の溶媒は水を主として含む溶媒系が特に好ましい。

【0038】かかる透明成形体もしくは透明成形体から得られる積層成形体用中間層の前駆組成溶液の調整においては、例えば各添加成分を単に混合する方法、あるいはあらかじめ加水分解などの処理を施した成分を用いてさらに他の成分を混合する方法などが挙げられ、これらはいずれも本発明の透明成形体および透明成形体から得られる積層成形体用中間層製造に有用な方法である。

【0039】また、溶媒除去後に、組成成分の硬化・分散性保持、成形体および成形体から得られる積層成形体用中間層の機械的強度・耐熱性向上を目的として、透明

性を損なわない程度に加熱処理を行うことができる。

【0040】本発明の積層成形体の中間層を挟持する2枚以上の基板のうち、少なくとも1枚はガラス板であることが好ましい。その他の板については、特に限定されるものではないが、ガラス板だけでなくポリカーボネートやポリメタクリレートなどからなる透明樹脂板も好適に用いられる。また、これらの板は、平面であっても曲面であってもよい。

【0041】また、積層成形体製造方法は、特に限定されるものではないが、中間膜を2枚の板間に挟み圧着する方法、1枚の板上に中間膜を製膜しその後もう1枚を貼り合わせる方法が好適に用いられる。

【0042】かかる透明成形体から得られる中間層については、単体で用いるだけでなく、積層成形体を構成するガラス板もしくはその他の板上に被膜として設けることもできる。この場合、前駆組成溶液はそのままコーティング組成物として、または、揮発性溶媒に希釈して、用いられる。この場合、溶媒は特に限定されないが、使用にあたっては被塗布物の表面性状を損なわぬことが必要であり、さらにはコーティング組成物の安定性、基材に対するぬれ性、揮発性などをも考慮して決められる。また、溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。これらの溶媒としては水、各種アルコール、エステル、エーテル、ケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノンなどの溶媒が挙げられる。コーティング組成物の塗布手段は、刷毛塗り、浸漬塗り、ロール塗り、スプレー塗装、スピン塗装、流し塗りなどの通常行なわれる方法が容易に使用できる。また、塗布にあたって、作業性、被膜厚さ調節などから各種溶剤により希釈して用いられ、希釈溶剤としては例えば、水、アルコール、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが使用可能であり、必要に応じて混合溶媒を使用することも可能である。

【0043】コーティング組成物の塗布にあたっては、積層成形体を構成するガラス板もしくはその他の板に対し、清浄化、密着性、耐水性等の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段である。好ましく用いられる前処理としては活性化ガス処理、薬品処理、紫外線処理などが挙げられる。これらの前処理は、連続的または段階的に併用して実施することも十分可能である。

【0044】前記の活性化ガス処理は、常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起された気体による処理である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えばコロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などが挙げられる。ここで使用されるガスは特に限定されるものではないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フロン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一

酸化窒素、二酸化窒素などが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上混合しても使用可能である。前記の中で好ましいガスとしては、酸素を含んだものが挙げられ、空気などの自然界に存在するものであっても良い。さらに好ましくは、純粋な酸素ガスが密着性向上に有効である。さらには同様の目的で前記処理に際しては被処理基材の温度を上げることも可能である。

【0045】薬品処理の具体例としては、(i)苛性ソーダなどのアルカリ処理、(ii)塩酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウムなどの酸処理、(iii)有機溶剤処理などが挙げられる。

【0046】本発明によって得られる透明成形体および透明成形体から得られる積層成形体用中間層の透明性は、無着色時の全光線透過率を指標として表した場合、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上である。さらに、得られる合わせガラスの透明性は、無着色時の全光線透過率を指標として表した場合、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上である。

【0047】本発明の積層成形体は、透明性、難燃性、耐熱性、耐火性、防火性、防炎性、防煙性、安全性、防犯性、防音性、耐久性、耐光性、耐候性、耐衝撃性、耐貫通性、耐沸騰水性、接着したガラスの飛散防止性および耐薬品性に優れることから、安全ガラス、防犯ガラス、防音ガラスおよび防火ガラスに好ましく用いられる。特に、ガラスとの接着性・難燃性・耐貫通性・耐衝撃性・接着したガラスの飛散防止性に優れることから、建築用合わせガラス(JIS R 3205規定の合わせガラス、安全ガラス、防犯ガラス、防音ガラス、防火ガラス)または自動車用合わせガラスとして好適に用いられる。また、本発明で用いられる透明成形体は、光学等方性に優れることから光ディスク基板や各種ディスプレイの基板材料などにも適用されるものである。さらに、有機または無機材料との接着性・表面硬度・耐摩耗性に優れていることから各種塗膜として好適に用いられる。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとにさらに具体的に説明する。

【0049】本発明の積層成形体および合わせガラスの諸特性は以下のように測定した。

【0050】(a) 全光線透過率、黄色度
スガ試験機(株)製、SMコンピューターを用いて測定した。

【0051】(b) ヘーズ
スガ試験機(株)製、全自動直読ヘーズコンピューターメーター HGM-2DP型を用いて測定した。

【0052】(c) 耐衝撃性
JIS R 3205規定の衝撃試験およびショットバック試験により評価した。

【0053】(d) 防火性

JIS A 1311規定の20分および60分加熱試験により、耐火性、防炎性、防煙性、加熱試験後の耐衝撃性について評価した。

【0054】実施例1

回転子を備えた容器中に、水100g、シラノール基含有ポリビニルアルコール（（株）クラレ；商品名R-1130、重合度1700~1800、酸化度 98.5 ± 0.5 、Si含有率0.4重量%）10gおよび1-ヒドロキシエチリデン-1、1'-ジホスホン酸3gを入れ、シラノール基含有ポリビニルアルコールを完全に水に溶解させた。得られた水溶液に対し、水分散型コロイダルシリカ（触媒化成工業（株）；商品名Cataloid-S-SI-50、SiO₂微粒子含有率47~49重量%、粒子径21~30nm）20gをマグネチックスターラーで攪拌しながら徐々に加えた。得られた前駆組成溶液（A）を底面積200cm²のアルミバット上に流し込み、90℃で1時間加熱し水を完全に除去し厚さ1mmの板状透明成形体（I）を得た。

【0055】得られた板状透明成形体（I）を、1辺100cm厚さ5mmの正形状フロート板ガラス2枚の間に挟み、120℃・15Kg/cm²で圧着し、合わせガラスを得た。得られた合わせガラスの2枚のガラス間の光線透過率は89%であった。得られた合わせガラスは、JIS R 3205規定の衝撃試験およびショットバック試験に合格した。また、得られた合わせガラスについて、JIS R 1311規定の加熱曲線によって加熱試験を行ったところ、加熱試験60分間においてガラスの脱落はなく、防火上有害な炎あるいは煙の加熱面の裏面への漏れはなかった。また、加熱試験60分後の鋼球による耐衝撃性試験においても、ガラスの形態を損なう程の大きな損傷はなかった。

【0056】実施例2

回転子を備えた反応器中に、γ-グリシドキシプロピトリメトキシシラン95.3gを仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら0.01規定の塩酸水溶液21.8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、γ-グリシドキシプロピトリメトキシシランの加水分解物を得た。

【0057】この加水分解物5gに、シラノール基含有ポリビニルアルコール（（株）クラレ；R-1130、重合度1700~1800、酸化度 98.5 ± 0.5 、Si含有率0.4重量%）の50重量%の水溶液90gおよび1-ヒドロキシエチリデン-1、1'-ジホスホン酸3gをビーカーに秤量した後、攪拌下で水260g、1,4ジオキサン50g、シリコン系界面活性剤0.5g、アルミニウムアセチルアセトナート5gをそれぞれ添加し、さらにコロイド状シリカゾル（触媒化成工業（株）；商品名Cataloid-S-SI-50、SiO₂微粒子含有率47~49重量%、粒子径21~30nm）100g、アルミニウムアセチルアセトナート

5gを添加し、十分攪拌混合して前駆組成溶液を（B）を得た。得られた前駆組成溶液を底面積1000cm²のアルミバット上に流し込み、90℃で1時間加熱し溶剤を完全に除去し厚さ1mmの板状透明成形体（II）を得た。得られた板状透明成形体（II）を、1辺100cm厚さ5mmの正形状フロート板ガラス2枚の間に挟み、120℃・15Kg/cm²で圧着して、合わせガラスを得た。得られた合わせガラスの2枚のガラス間の光線透過率は89%であった。また、得られた合わせガラスは、JIS R 3205規定の衝撃試験およびショットバック試験に合格した。また、得られた合わせガラスについて、JIS R 1311規定の加熱曲線によって加熱試験を行ったところ、加熱試験60分間においてガラスの脱落はなく、防火上有害な炎あるいは煙の加熱面の裏面への漏れはなかった。また、加熱試験60分後の鋼球による耐衝撃性試験においても、ガラスの形態を損なう程の大きな損傷はなかった。

【0058】実施例3

実施例1と同様の方法で得られた前駆組成溶液（A）を用い、1辺100cm厚さ5mmの正形状フロート板ガラスの表面に塗布し、ついで90℃/5分の予備硬化を行い、さらに140℃/2時間加熱して、フロート板ガラス上に硬化被膜を設けた。さらに、得られた硬化被膜付きフロート板ガラスに対しもう1枚のガラスを貼り合わせ合わせガラスを得た。得られた合わせガラスの2枚のガラス間の光線透過率は88%であった。また、得られた合わせガラスは、JIS R 3205規定の衝撃試験およびショットバック試験に合格した。得られた合わせガラスについて、JIS R 1311規定の加熱曲線によって加熱試験を行ったところ、加熱試験60分間においてガラスの脱落はなく、防火上有害な炎あるいは煙の加熱面の裏面への漏れはなかった。さらに、加熱試験60分後の鋼球による耐衝撃性試験においても、ガラスの形態を損なう程の大きな損傷はなかった。

【0059】実施例4

実施例2と同様の方法で得られた前駆組成溶液（B）を用い、実施例3と同様の方法で合わせガラスを得た。得られた合わせガラスの2枚のガラス間の光線透過率は87%であった。また、得られた合わせガラスについて、JIS R 3205規定の衝撃試験およびショットバック試験に合格した。得られた合わせガラスは、JIS R 1311規定の加熱曲線によって加熱試験を行ったところ、加熱試験60分間においてガラスの脱落はなく、防火上有害な炎あるいは煙の加熱面の裏面への漏れはなかった。さらに、加熱試験60分後の鋼球による耐衝撃性試験においても、ガラスの形態を損なう程の大きな損傷はなかった。

【0060】比較例1

実施例1において、水分散型コロイダルシリカの代わりにメチルシリケート（分子量約1000）を用いて実施

例1と同様にして板状成形体および合わせガラスを得た。得られた合わせガラスのガラス間光線透過率は、88%であった。しかし、JIS R 1311「建築用防火戸の防火試験方法」の加熱曲線によって加熱試験を行ったところ、加熱時間5分でガラスが割れ発火し、7分後にガラスが脱落し加熱裏面に炎および煙が貫通した。

*【0061】

【発明の効果】本発明により、安価に製造でき、透明性、難燃性、耐熱性、耐火性、防火性、防炎性、防煙性、安全性、防犯性、防音性、耐久性、耐光性、耐候性、耐衝撃性、耐貫通性、耐沸騰水性、接着したガラスの飛散防止性および耐薬品性に優れた合わせガラスなどを提供することができる。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G M		C 0 8 L 29/04	L G M
33/02	L H R		33/02	L H R
33/06	L H U		33/06	L H U
39/02	L J Y		39/02	L J Y
41/00	L J Z		41/00	L J Z
43/04	L K A		43/04	L K A
C 0 9 J 129/04	J C T		C 0 9 J 129/04	J C T
133/02	J D A		133/02	J D A
133/06	J D B		133/06	J D B
139/02	J D F		139/02	J D F
141/00	J D F		141/00	J D F
143/04	J D F		143/04	J D F
E 0 6 B 5/16			E 0 6 B 5/16	

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-011412

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl. B32B 27/20
B32B 17/10
B32B 27/00
B32B 27/30
C03C 27/12
C08L 29/04
C08L 33/02
C08L 33/06
C08L 39/02
C08L 41/00
C08L 43/04
C09J129/04
C09J133/02
C09J133/06
C09J139/02
C09J141/00
C09J143/04
E06B 5/16

(21)Application number : 08-083713

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.04.1996

(72)Inventor : WATASE TAKANORI
FUKUDA TADANORI

(30)Priority

Priority number : 07106561 Priority date : 28.04.1995 Priority country : JP

(54) LAMINATED MOLDINGS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain laminated moldings having excellent transparency and capable of being used as a laminated glass sheet having a fire-proof function by holding a transparent molded product comprising a hydrophilic resin and a composition containing inorganic fine particles between two or more base sheets.

SOLUTION: A transparent molded product, or an intermediate layer for laminated moldings, which is obtained from a transparent molded product, comprises, for example, a hydrophilic resin such as polyvinyl alcohol and a composition containing inorganic fine particles of at least one kind selected from among silica, antimony oxide, titania, alumina, zirconia and tungsten oxide, each having 1-300nm in mean particle size. The transparent molded product is obtained by such a method as the evaporation, distillation or membrane separation of a solution after composition components are once dispersed in a solvent to obtain a precursor composition solution, and thereafter subjected to head treatment to a degree that transparency of the transparent molded product is not deteriorated. Further, laminated moldings are obtained by pressing the transparent molded product between two or more base sheets, at least one of which is a glass sheet, or by forming an intermediate film of the transparent molded product on one glass sheet and then laminating another glass sheet thereon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2002
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.05.2005
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1a]

[Claim 1] The laminate-molding object characterized by pinching the transparent Plastic solid which consists of a constituent containing hydrophilic resin and a non-subtlety particle between two or more substrates.

[Claim 2] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by the constituent constructing the bridge.

[Claim 3] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by this hydrophilic resin being polyvinyl alcohol.

[Claim 4] The laminate-molding object according to claim 2 with which the saponification value of this polyvinyl alcohol is characterized by more than 50 mol %, less than [100 mol %], and polymerization degree being 200 or more and 4000 or less.

[Claim 5] The laminate-molding object according to claim 3 with which this polyvinyl alcohol is characterized by having the unit expressed with the following general formula (A) in [one or more] the molecular structure.

(General formula A) $-(CH_2-CHP)-n-$ (a-b here $-P-$ $-SiR_1aR_2bX_13-$) It is $SiR_1aX_1bY_13-a-b$, $SiR_2aX_1bY_13-a-b$, $SiX_1aY_1bZ_13-a-b$, $COOR_3$, $COOM_1$ and NH_2 , NH_4M_2 , or SR_3 , and X_1 , Y_1 , and Z_1 are hydrolysis nature machines, and a and b are 0 or 1. Moreover, for the organic radical of carbon numbers 1-10, and R_2 , as for H or the organic radical of carbon numbers 1-10, and M_1 , the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6 or a halogenated hydrocarbon radical, and R_3 are [R_1 / alkali metal and M_2] halogens. Furthermore, n is one or more integers.

[Claim 6] The laminate-molding object according to claim 5 with which P in this general formula (A) is $SiX_1aY_1bZ_13-a-b$, and the weight ratio of Si to the weight of the whole resin is characterized by being 10% or less 0.01% or more.

[Claim 7] It is the laminate-molding object according to claim 5 with which P in this general formula (A) is $SiX_1aY_1bZ_13-a-b$, and X_1 , Y_1 , and Z_1 are characterized by alkoxy **** of carbon numbers 1-10 being a phenoxy group, a hydroxy group, or seven OM (M_7 being alkali metal, such as Na, K, and Li).

[Claim 8] The laminate-molding object according to claim 1 with which this non-subtlety particle is characterized by the thing which is chosen from a silica with a mean particle diameter of 1-300nm, antimony oxide, a titania, an alumina, a zirconia, and tungstic oxide, and which is a kind at least.

[Claim 9] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by being the colloid particle to which this non-subtlety particle distributed water to the solvent included more than 80 weight sections.

[Claim 10] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by coming to contain the organic silicon compound expressed with the following general formula (B). General formula (B) $R_1aR_2bSiX_24-a-b$ (R_1 is the organic radical of carbon numbers 1-10, R_2 is the hydrocarbon group or halogenated hydrocarbon radical of carbon numbers 1-6, X_2 is a hydrolysis nature machine here, and a and b are 0 or 1.)

[Claim 11] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by coming to contain the aluminum chelate compound expressed with the following general formula (C).

A general formula (C) AlX_3nY_23-n (here, OL (L shows a low-grade alkyl group) and Y_2 X_3 in a formula) (General formula D) $M_3COCH_2COM_4$ (each of M_3 and M_4 is a low-grade alkyl group), and (general formula E) $M_5COCH_2COOM_6$ (each of M_5 and M_6 is a low-grade alkyl group) $-**-$ It is at least one chosen from the ligand originating in a **** compound, and n is 0, 1, or 2.

[Claim 12] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by including phosphorus compounds below 30 weight sections more than the 0.1 weight section.

[Claim 13] The laminate-molding object according to claim 12 characterized by these phosphorus compounds being phosphonic acid compounds.

[Claim 14] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by including a noncombustible liquid below 30 weight sections more than the 0.1 weight section.

[Claim 15] The laminate-molding object according to claim 14 characterized by water containing at 50% of the weight or more of a rate in this noncombustible liquid.

[Claim 16] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by at least one of these substrates being glass.

[Claim 17] The laminate-molding object according to claim 1 characterized by a laminate-molding object being a glass laminate.

[Translation done.]

• NOTICES •

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the laminate-molding object used suitable for the glass laminate excellent in fire retardancy, refractoriness, fireproof, flame-resistance, protection-from-smoke nature, etc. about a laminate-molding object.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, plastic material is lightweight, from excellent in shock resistance, workability, and high-volume production capability, in various fields, it is used as alternate material of inorganic materials, such as a metal and glass, and the need is in a way of amplification. Moreover, it not only complements mutually the engine performance which each organic material and inorganic material have, but the new property which is not acquired if respectively independent is acquired by composite-materializing plastic material mutually combining an inorganic material. The product manufactured using such an organic inorganic composite material can expect that the engine performance will increase substantially rather than the product which used one of an organic material and inorganic materials independently.

[0003] Current and the ingredient currently used most widely as an inorganic material are glass. Glass uses SiO₂ as a principal component, and is transparency, endurance, weatherability, thermal resistance, incombustibility, and low wavelength dispersion. It excels in the sex etc. and is broadly used even for the building-materials fields, such as the optical fields, such as the application of which transparency is required, for example, a glasses lens contact lens optical filter etc., and a windowpane, and the another day usual state household articles of those. The outstanding property also uses as a raw material the silica sand which is an inexhaustible supply on the earth with last thing, glass is excellent also in recycle nature, and it is mentioned as features which that a material cost is very cheap should mention especially. However, flexibility and shock resistance with large specific gravity also have the fault of being scarce, and the organic material which improved these points is used as alternate material of glass. As the example, there are products for optics, such as a glasses lens contact lens optical filter. In that case, as an organic material, transparency resin, such as a polymethyl-methacrylate polystyrene polycarbonate and amorphous polyolefine polydiethylene glycol bisallyl carbonate, is used, and glass is excellent in shock resistance, a moldability, low-specific-gravity nature, and high refractivity. Moreover, the product which gave the property which uses glass and an organic material together and is not acquired in a glass independent is also used widely. The example is the glass laminates the object for a building, for automobiles, etc. A glass laminate is glass which pinched the interlayer which consists of an organic film between two sheet glass, and transparency resin, such as polyvinyl-butylal polyvinyl chloride polyvinyl alcohol, is used as an interlayer ingredient. Shock resistance, penetration-proof, and scattering lightness are given to the glass laminate by usual sheet glass. It has transparency equivalent to glass, the organic material, i.e., the transparency resin, used for these products.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, these transparency resin is inferior to glass thermal resistance, weatherability and lightfastness, and in respect of abrasion

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/05/10

[0009] As an example of such water soluble resin, by the naturally-occurring-polymers system, starch, such as corn starch, and wheat starch, **** starch, potato starch, tapioca starch, rice starch Vegetable mucilages, such as marine algae, such as *****, an agar, and sodium alginate, and gum arabic tragacanth gum TOTORO holly hock konnyaku Fermentation mucilages, such as animal protein, such as glue, casein gelatin, an albumen, and plasma proteins, and the Bull Run text run, are mentioned. By the semi-synthetic polymer system, the hydroxyl alkylation derivative and carboxyl methyl cellulose hydroxy of quality of starch, such as soluble starch, and carboxyl starch, PURDISSHUGOMU dialdehyde starch, dextrin carboxyl starch, or a viscose cellulose Celluloses, such as ethyl cellulose Perfect, or the partial saponification object and polyethylene-glycol polypropylene-glycol polyacrylamide polyacrylic acid of polyvinyl acetate generally called polyvinyl alcohol by the synthetic macromolecule system, and its metal salt and Pori (meta) acrylic acid And its metal salt and polyhydroxy alkyl (meta) acrylate, its copolymer and alkyl polyalkylene oxide (meta) acrylate polymer, or its copolymer. Polyphosphoric acid soda, water glass, etc., are mentioned by hydrophilic urethane resin, the polyvinyl pyrrolidone, the water-soluble alkyl polyvinyl ether polymer lane acid copolymer and polyethyleneimine, and the inorganic polymer system.

[0010] Moreover, the resin which introduced the reactant functional group into this hydrophilic resin is also used preferably. As a functional group introduced, you may be cationicity and anionic and nonionic any, and in order to raise a hydrophilic property or compatibility with a non-subtlety particle, reactant functional groups, such as a hydroxy group, an alkoxy group, a phenoxy group, a carboxyl group, a carboxy alkyl ester group, a carboxyphenyl ester group, a silanol group, an alkoxy silanol group, a phenoxy silanol group, a thiol group, a thio alkyl ester group, a thiophenyl ester group, an epoxy group, a sulfone radical, and an amino group, are introduced preferably. Moreover, these functional groups — ionizing — ion, such as K⁺, Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, calcium²⁺, Mg²⁺, F⁻, Cl⁻, Br⁻, and I⁻, and ion You may join together. Moreover, this functional group may esterify and the alkoxy group or the phenoxy group may be included. As for this alkoxy group or phenoxy group, the thing of carbon numbers 1-10 is used preferably.

[0011] Moreover, the silanol group content polymer with a non-subtlety particle which can carry out siloxane association is also used preferably. The example of a silanol group is shown by general formula-SiX_aY_{3-b}Z₂₃-a-b. (Here, alkoxy *** of carbon numbers 1-10 of X₄, Y₃, and Z₂ is a phenoxy group, a hydroxy group, or seven OM (M7 is alkali metal, such as Na, K, and Li), and a and b are 0 or 1.) However, X₄, Y₃, and Z₂ are. Even if the same, you may differ. In the resin which introduced the reactant functional group into this hydrophilic resin, the hydroxy group content polymer from the point of compatibility with a non-subtlety particle and cross-linking, for example, a hydroxyalkyl cellulose, PORIHIDOROKISHI (meta) acrylate, its copolymer, or perfect or the partial prefecture saponification object of polyvinyl acetate generally called polyvinyl alcohol is desirable. Furthermore as an example of a hydroxyalkyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, etc. are mentioned. Moreover, as polyhydroxy alkyl (meta) acrylate, the polymer to which copolymerization of other monomers to the inside of polyhydroxy ethyl acrylate, polyhydroxyethyl methacrylate, polyhydroxy propylacrylate, polyhydroxy propyl methacrylate, or these polymers, for example, the methyl methacrylate etc., was carried out is mentioned. Furthermore — as polyvinyl alcohol — desirable — average degree of polymerization — 200-4000, and a saponification degree — more than 50 mol % — more — desirable — average degree of polymerization — 250-3000, and a saponification degree — more than 60 mol % — the polyvinyl alcohol beyond 80 mol % is used [average degree of polymerization] for 400-1500, and a saponification degree further more preferably. Since viscosity becomes large after coating-izing deficiently [when average degree of polymerization is smaller than 200] in a water resisting property, when larger than 4000, there is a problem on an activity. When a saponification degree is still lower than 50-mol %, engine performance sufficient in the field of a hydrophilic property cannot be expected.

[0012] As this hydrophilic resin, the polyvinyl alcohol with which the polymer which has both a silanol group and a hydroxy group is used especially preferably, and has a silanol group also in

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/05/10

resistance (surface hardness). Furthermore, these transparency resin is insufficient in low wavelength dispersion nature and low birefringence as an optical material, and completely inadequate in incombustibility (fire retardancy) as a building material. Then, thermal resistance, weatherability and lightfastness, and wear-resistant (surface hardness) and noncombustible (fire retardancy) grant are attained according to the effectiveness of a mineral constituent by distributing a mineral constituent in transparency resin. As for mixing of such an organic material and an inorganic material or invention about composite material, many Patent Publication Heisei 8-509131 (International disclosure number WO 93/01228) etc. is seen. However, there is a problem to which the shock resistance in an ingredient falls, so that the content of an inorganic material increases, since meta-RAGERU, such as silica gel and alumina gel, is used as an inorganic material and the own condensation product of meta-RAGERU has only shock resistance comparable as glass. In order to solve this problem, there is the approach of adding a non-subtlety particle as a mineral constituent, as shown in JP-8-165829A. In this case, in order to maintain transparency, the particle diameter of a non-subtlety particle should just be below optical wavelength less than order, i.e., 400nm, at least, therefore — if a silica particle is made into an example, when forming the firm three-dimensional network by silanol condensation within a particle — a particle front face and an organic component — a chemical bond and/or — or hydrogen bond was carried out and mixing or composite material is accomplished. Therefore, since it has a three-dimensional network with the former particle addition article in the same weight ratio when silica gel is added as a mineral constituent, the number of silanol association which contributes to shock-proof lowering decreases. However, when adding a non-subtlety particle in order to prevent shock-proof lowering, in order to prevent condensation of a non-subtlety particle, the surface state of a non-subtlety particle must have a certain amount of compatibility with an organic component. Therefore, since a solvent distributed particle must be used in order to treat the non-subtlety particle below optical wavelength order, the organic solvent distributed inorganic particle (for example, a catalyst formation; made from Industry OSCAL 1132, 1232, 1332, 1432, 1532, 1622, and 1772) of lower alcohol or a colloidal system is used conventionally. Generally, it is used most cheaply [a moisture powder type] and widely as a solvent distributed inorganic particle. However, the front face of this moisture powder type inorganic particle is a hydrophilic property, and when it is made to coexist with the organic component which shows hydrophobicity as it is, transparent mixing or composite material is not obtained according to the sedimentation phenomenon accompanying condensation and it of a non-subtlety particle. When a moisture powder type inorganic particle is used especially, transparency does not discover the Plastic solid which has gelsit holdout alone. Thus, if the Plastic solid applied at the time of a cheap moisture powder type inorganic particle activity is used as an interlayer of a laminate-molding object, transparency may be spoiled greatly.

[0005] As mentioned above, it was cheap till now, and the transparent glass laminate excellent in fireproof was not obtained, but it excelled in transparency, and the laminate-molding object usable as a glass laminate with a fire prevention function was searched for strongly.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention persons were excellent in transparency, using a cheap moisture powder type inorganic particle, and as a result of examining wholeheartedly a laminate-molding object with a fire prevention function, they reached this invention.

[0007] This invention relates to the laminate-molding object characterized by pinching the transparency Plastic solid which consists of a constituent which consists of hydrophilic resin and a non-subtlety particle between two or more substrates.

[0008]

[Embodiment of the Invention] If there is a hydrophilic property of extent which the non-subtlety particle which lives together stabilizes for which and distributes as hydrophilic resin in this invention, without condensing in a precursive presentation solution, a transparency Plastic solid, or a glass laminate interlayer, it will not be limited especially. Especially water soluble resin has a good hydrophilic property, and is used preferably.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/05/10

it is used more preferably.

[0013] What has the unit expressed with the following general formula (A) in [one or more] the molecular structure as desirable polyvinyl alcohol used by this invention is mentioned. (general formula A) —(CH₂-CHP)_n— (n-b here — P — SR1aR2bX13— It is SiR1aX1bY13—a-b, SiR2aX1bY13—a-b, SiX1aY1bZ13—a-b, COOR3, COOM1 and NH2, NH4M2, or SR3, and X1, Y1, and Z1 are hydrolysis nature machines, and a and b are 0 or 1. Moreover, for the organic radical of carbon numbers 1-10, and R2, and for H or the organic radical of carbon numbers 1-10, and M1, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6 or a halogenated hydrocarbon radical, and R3 are [R1 / alkali metal and M2] halogens. Furthermore, n is one or more integers. P in a general formula (A) in these What is SiX1aY1bZ13—a-b is more desirable. Further That whose weight ratio of Si to the weight of the whole resin is 10% or less 0.01% or more is still more suitable. X1, Y1, and Z1 [moreover,] What is a phenoxy group, a hydroxy group, or seven OM (M7 is alkali metal, such as Na, K, and Li) is still more suitable for alkoxy **** of carbon numbers 1-10 respectively. Even if X1, Y1, and Z1 are the same and they differ from each other, they do not interfere.

[0014] Although especially the content of the functional group introduced into the polyvinyl alcohol used by this invention is not limited, to the weight of the resin before installation, it is made a weight ratio and 0.01% — 50% of range is used preferably. At 0.01% or less, it is lacking in the dispersibility grant nature of a non-subtlety particle, especially a moisture powder type inorganic particle, and since the reaction and bridge formation by the intramolecular of hydrophilic resin advance in 50% or more of case, hydrophilic resin carries out hydrophobing and a hydrophilic property is spoiled. Moreover, hydrophilic resin can also be made a multicompartment system with an inorganic substance etc. in the range which does not spoil transparency, and inorganic nature association of siloxane association, FOSUFAZEN association, etc. may be included.

[0015] Moreover, these resin can use together an activity or two sorts or more independently respectively, and it is also possible to carry out three-dimensions bridge formation using various curing agents, a cross linking agent, etc. further.

[0016] Furthermore, 60% or more of the transparency of hydrophilic resin is desirable when the total light transmission at the time of no coloring is expressed as an index, and it is 80% or more more preferably. Moreover, in the case of the application as which the optical isotropy is required, for example, the substrate for liquid crystal displays, an optical disc substrate, etc., 30nm or less of a birefringence is desirable, and 15nm or less is more desirable.

[0017] Moreover, as a Plastic solid or an interlayer for glass laminates, in transparency, the non-subtlety particle in this invention will not be limited, especially if it is that of a disadvantage trap potato. As a desirable example, the sol distributed to colloid is especially mentioned from the point of transparency grant on an activity disposition. As a still more concrete example, a silica sol, an antimony oxide sol, a titania sol, a zirconia sol, alumina sol, a tungstic oxide sol, etc. are mentioned. In order to improve the dispersibility of a non-subtlety particle, various kinds of particle surface treatment may be performed, or various kinds of surfactants, amines, etc. may be added. Furthermore, although it is not limited, the solvent which uses water as a principal component is desirable [especially the distributed solvent in the case of distributing this non-subtlety particle as a colloid dispersing element] in order to hold the fire protecting performance of a laminate-molding object. The content of the water in this solvent has 60 desirable % of the weight or more, and its 80 % of the weight or more is more desirable.

[0018] Although especially the particle diameter of this non-subtlety particle is not limited, as for usual, 1-200nm of 5-100nm of 20-80nm things is used still more preferably preferably. That with which mean particle diameter does not fill about 1nm has the bad stability of a distributed condition, and it is difficult to obtain what quality fixed, and the thing exceeding 200nm has the bad transparency of a Plastic solid and the interlayer for glass laminates, and only the big thing of muddiness is obtained.

[0019] Moreover, although especially the addition of this non-subtlety particle is not limited, in order to express effectiveness more notably, it is desirable that they are 1 % of the weight or

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/05/10

points, such as existence of coloring of the Plastic solid and interlayer after the interlayer manufacture for laminating Plastic solids obtained after the stability of a precursive presentation solution and transperance Plastic solid manufacture and from a transperance transperance Plastic solid. Moreover, it is possible to add various kinds of surface active agents for the object for which the flow at the time of spreading is raised in a precursive presentation solution, the smooth nature of a transperance Plastic solid front face is raised in it, and surface coefficient of friction is reduced, and a fluorochemical surfactant etc. is especially effective in a block or graft copolymer of dimethylpolysiloxane and alkylene oxide, and a pan, that to which these addition components improve various practical use properties, such as thermal resistance, weatherability, an adhesive property, or chemical resistance, according to the application for which this invention is adapted — it is — one sort — or two or more kinds can add.

[0036] Although especially the manufacture approach of the interlayer for laminating Plastic solids acquired from the transperance Plastic solid or transperance Plastic solid of this invention is not limited, moreover, preferably in order to make homogeneity distribute hydrophilic resin and a non-subtlety particle, after distributing a presentation component in a solvent once and obtaining a precursive presentation solution, the method of removing and manufacturing a solvent by approaches, such as evaporation, distilling off, or membrane separation, is used, and the approach of manufacturing with cast shaping is used still more preferably. In this case, in order to remove a solvent, it can heat and/or decompress to extent which does not spoil transparency and the dispersibility of a presentation component. In the semantics which promotes hardening of a presentation component, 25–120 degrees C of heating in the range of 40–95 degrees C are performed suitably still more preferably.

[0037] Water, a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, other alcohol, an acetone, diacetone alcohol, DMF, and DMSO, dimethyl imidazolidinone, etc. are suitably used from the solubility of hydrophilic resin, and especially the solvent of a precursive presentation solution is suitably used as respectively independent or two or more sorts of mixed solvents, although not limited. Moreover, when the colloid dispersing element distributed to water or an organic solvent as a raw material of a non-subtlety particle is used, as for the solvent of a precursive presentation solution, what carries out compatibility to the distributed solvent of a non-subtlety particle is desirable. Although it is cheap especially and the colloid dispersing element distributed to aqueous intermediation since a flammable vapor did not occur is used suitable for the inorganic additive of a water paint etc., when this aqueous intermediation dispersing element is used as a raw material of a non-subtlety particle, the solvent of a precursive presentation solution has especially the desirable solvent system that mainly contains water.

[0038] In adjustment of the precursive presentation solution of the interlayer for laminating Plastic solids obtained from this transperance Plastic solid or a transperance Plastic solid, the approach of only mixing each addition component, for example or the approach of mixing the component of further others using the component which processed hydrolysis etc. beforehand is mentioned, and each of these is approaches useful to the interlayer manufacture for laminating Plastic solids obtained from the transperance Plastic solid and transperance Plastic solid of this invention.

[0039] Moreover, it can heat-treat to extent which does not spoil transparency after solvent clearance for the purpose of the mechanical strength and the heat-resistant improvement in the interlayer for laminating Plastic solids obtained from hardening and dispersibility maintenance, Plastic solid, and Plastic solid of a presentation component.

[0040] As for at least one of two or more substrates which pinch the interlayer of the laminate-molding object of this invention, it is desirable that it is a glass plate. Although not limited especially about other plates, not only a glass plate but the transperance resin plate which consists of a polycarbonate, polymethacrylate, etc. is used suitably. Moreover, these plates may be flat surfaces or may be curved surfaces.

[0041] Moreover, the approach of sticking by pressure on both sides of an interlayer between two plates, although especially the laminate-molding object manufacture approach is not limited, and the approach of producing an interlayer on one plate and sticking one more sheet

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/05/10

the transperance Plastic solid used by this invention is excellent in the optical isotropy, it is applied to an optical disk substrate, the substrate ingredient of various displays, etc. Furthermore, since it excels in organic, or an adhesive property, surface hardness and abrasion resistance with an inorganic material, it is suitably used as various paint films.

[0048]

[Example] Hereafter, this invention is explained still more concretely based on an example. [0049] The laminate-molding object of this invention and many properties of a glass laminate were measured as follows.

[0050] (a) It measured using the Suga Test Instruments Co., Ltd. make and SM computer whenever [total light transmission and yellow].

[0051] (b) Haze Suga Test Instruments Co., Ltd. make, full automatic direct reading haze computer meter It measured using HGM-20 P type.

[0052] (c) Shock resistance JIS R The impact test of 3205 conventions and the shot back trial estimated.

[0053] (d) Firesafety JIS A The heat test estimated refractoriness, flame-resistance, protection-from-smoke nature, and the shock resistance after a heat test for 20 minutes of 1311 conventions, and 60 minutes.

[0054] Into the container equipped with example 1 rotator, 100g [of water] and silanol group content polyvinyl alcohol (Kuraray Co., Ltd.: trade name R-1130, polymerization-degree 1700–1800, saponification degree 98.5±0.5, 0.4 % of the weight of Si content) 10g and the 1-hydroxy ethylene – 1, and 3g of 1'-diphosphonic acid were put in, and silanol group content polyvinyl alcohol was thoroughly dissolved in water. It added gradually to the obtained water solution, agitating moisture powder type colloidal silica (catalyst formation industry; trade name Cataloid-S-Si – 50, SiO₂ particle content [of 47 – 49 % of the weight], particle diameter of 21–30nm) 20g by magnetic SUSUTARA. The obtained precursive presentation solution (A) was slushed on the aluminum vat of 2 the area of base of 200cm, it heated at 90 degrees C for 1 hour, water was removed thoroughly, and the tabular transperance Plastic solid (I) with a thickness of 1mm was acquired.

[0055] The acquired tabular transperance Plastic solid (I) was pinched between two square-like float plate glass with an one-side thickness [100cm] of 5mm, and was stuck by pressure by 120 degree C and 15 kg/cm², and the glass laminate was obtained. The light transmission between the glass of two sheets of the obtained glass laminate was 88%. The obtained glass laminate is JIS. R The impact test of 3205 conventions and the shot back trial were passed. Moreover, it is JISR about the obtained glass laminate. When the heating curve of 1311 conventions performed the heat test, there were no omission of glass in [heat test] 60 minutes, and there was no leakage by the rear face of the heating surface of harmful flame or smoke on fire prevention. Moreover, also in the shock-proof trial by the shot 60 minutes after a heat test, there was no big breakage like [it spoils the gestalt of glass].

[0056] 95.3g of gamma-glycidypropyltrimethoxysilane is taught into the reactor equipped with example 2 rotator, solution temperature is kept at 10 degrees C, and 21.8g of hydrochloric-acid water solutions of the centinormal is dropped gradually, agitating by magnetic SUSUTARA. Cooling after dropping termination was stopped and the hydrolyzate of gamma-glycidypropyltrimethoxysilane was obtained.

[0057] To 5g of this hydrolyzate Silanol group content polyvinyl alcohol (Kuraray Co., Ltd.: 90g of 50% of the weight of water solutions of R-1130, polymerization degree 1700–1800, a saponification degree 98.5±0.5, and 0.4 % of the weight of Si content, the 1-hydroxy ethylene – 1, and 3g of 1'-diphosphonic acid) After carrying out weighing capacity to a beaker, under stirring Waterg [260] and 1 and 4 dioxane 50g, 0.5g [of silicon system surface active agents] and aluminum acetylacetonate 5g is added, respectively, further — a colloidal silica sol (a catalyst — formation — Industrial — trade name Cataloid-S-Si – 50 and SiO₂ particle content [— 47 to 49 % of the weight] Particle diameter [of 21–30nm / of 100g] and aluminum acetylacetonate 5g was added, churning mixing was carried out enough, and (B) was obtained for the precursive presentation solution. The obtained precursive presentation solution is slushed on the aluminum vat of 2 the area of base of 1000cm, and it is 90 degrees

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/05/10

after that are used suitably.

[0042] It not only uses alone, but about the interlayer obtained from this transperance Plastic solid, it can prepare as a coat on the glass plate which constitutes a laminate-molding object, or other plates. In this case, a precursive presentation solution is diluted and used for the volatile solvent as a coating constituent as it is. In this case, although especially a solvent is not limited, it is required not to spoil the shape of table planarity of a coated material in the wettability, and it is further decided in consideration of the stability of a coating constituent, the wettability over a base material, volatility, etc. Moreover, not only one sort but a solvent can be used as two or more sorts of mixture. As these solvents, solvents, such as water, various alcohol, ester, the ether, a ketone, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and dimethyl imidazolidinone, are mentioned. Approaches usually performed, such as brush coating, immersion coating, roll coating, spray coating, spin paint, and flow coating, can use the spreading means of a coating constituent easily. Moreover, in spreading, it dilutes with various solvents, and is used from workability, coating thickness accommodation, etc., water, alcohol, ester, the ether, halogenated hydrocarbon, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, etc. are usable as a dilution solvent, and it is also possible to use a mixed solvent if needed.

[0043] It is also an effective means to perform various kinds of pretreatments in spreading of a coating constituent to the glass plate which constitutes a laminate-molding object, or other plates for the purpose of the improvement in deflection, adhesion, a water resisting property, etc. As pretreatment used preferably, activation gassing, a chemical treatment, ultraviolet treatment, etc. are mentioned. It uses together continuously or gradually and these pretreatments can also be carried out enough.

[0044] The aforementioned activation gassing is processing with the ion generated under ordinary pressure or reduced pressure, an electron, or the excited gas. As an approach of making these activation gas generating, the high-tension discharge by the direct current under corona discharge and reduced pressure, low frequency, the RF, or microwave etc. is mentioned, for example. Although especially the gas used here is not limited, as an example, oxygen, nitrogen, hydrogen, carbon dioxide gas, a sulfur dioxide, helium, neon, an argon, Freon, a steam, ammonia, a carbon monoxide, chlorine, a nitrogen monoxide, a nitrogen dioxide, etc. are mentioned. These are usable even if two or more sorts are mixed only not only in a kind. As gas desirable in the above, the thing containing oxygen is mentioned and you may exist in nature, such as air. Still more desirable pure oxygen gas is effective in the improvement in adhesion. It is also possible to mention the temperature of a processed base material on the occasion of said processing for the still more nearly same object.

[0045] As an example of a chemical treatment, it is (i), Acid treatment, such as alkali treatment, such as caustic alkali of sodium, the (ii) hydrochloric acid, a sulfuric acid, potassium permanganate, and a potassium dichromate (iii), Organic solvent processing etc. is mentioned.

[0046] 60% or more of the transparency of the interlayer for laminating Plastic solids acquired from the transperance Plastic solid and transperance Plastic solid which are acquired by this invention is desirable when the total light transmission at the time of no coloring is expressed as an index, and it is 80% or more more preferably. Furthermore, 60% or more of the transparency of the glass laminate obtained is desirable when the total light transmission at the time of no coloring is expressed as an index, and it is 80% or more more preferably.

[0047] Since the laminate-molding object of this invention is excellent in transparency, fire retardancy, thermal resistance, refractoriness, firesafety, flame-resistance, protection-from-smoke nature, safety, crime prevention nature, soundproofing, endurance, lightfastness, weatherability, shock resistance, penetration-proof, boiling water resistance, the scattering tightness of the pasted-up glass, and chemical resistance, it is preferably used for safety glass, crime prevention glass, soundproof glass, and fire prevention glass. Since it excels in an adhesive property, fire retardancy, penetration-proof and shock resistance with glass, and the scattering tightness of the pasted-up glass especially, it is suitably used as a structural glass laminate (the glass laminate of R JIS 3205 convention, safety glass, crime prevention glass, soundproof glass, fire prevention glass), or a glass laminate for automobiles. Moreover, since

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/05/10

C. It heated for 1 hour, the solvent was removed thoroughly, and the tabular transperance Plastic solid (II) with a thickness of 1mm was acquired. The acquired tabular transperance Plastic solid (II) is pinched between two square-like float plate glass with an one-side thickness [100cm] of 5mm, is stuck by pressure by 120 degree C and 15 kg/cm², and is set. Glass was obtained. The light transmission between the glass of two sheets of the obtained glass laminate was 88%. Moreover, the obtained glass laminate is JIS. R The impact test of 3205 conventions and the shot back trial were passed. Moreover, it is JIS about the obtained glass laminate. R When the heating curve of 1311 conventions performed the heat test, there were no omission of glass in [heat test] 60 minutes, and there was no leakage by the rear face of the heating surface of harmful flame or smoke on fire prevention. Moreover, also in the shock-proof trial by the shot 60 minutes after a heat test, there was no big breakage like [it spoils the gestalt of glass].

[0058] Using the precursive presentation solution (A) obtained by the same approach as example 3 example 1, it applied to the front face of square-like float plate glass with an one-side thickness [100cm] of 5mm, subsequently procure for 90 degrees C / 5 minutes was performed, it heated for 140 more degrees C / 2 hours, and the hardening coat was prepared on float plate glass. Furthermore, the lamination glass laminate was obtained for the glass of one more sheet to the obtained float plate glass with a hardening coat. The light transmission between the glass of two sheets of the obtained glass laminate was 88%. Moreover, the obtained glass laminate is JISR. The impact test of 3205 conventions and the shot back trial were passed. About the obtained glass laminate, it is JIS. R When the heating curve of 1311 conventions performed the heat test, there were no omission of glass in [heat test] 60 minutes, and there was no leakage by the rear face of the heating surface of harmful flame or smoke on fire prevention. Furthermore, also in the shock-proof trial by the shot 60 minutes after a heat test, there was no big breakage like [it spoils the gestalt of glass].

[0059] The glass laminate was obtained by the same approach as an example 3 using the precursive presentation solution (B) obtained by the same approach as example 4 example 2. The light transmission between the glass of two sheets of the obtained glass laminate was 87%. Moreover, it is JIS about the obtained glass laminate. R The impact test of 3205 conventions and the shot back trial were passed. The obtained glass laminate is JIS. R When the heating curve of 1311 conventions performed the heat test, there were no omission of glass in [heat test] 60 minutes, and there was no leakage by the rear face of the heating surface of harmful flame or smoke on fire prevention. Furthermore, also in the shock-proof trial by the shot 60 minutes after a heat test, there was no big breakage like [it spoils the gestalt of glass].

[0060] In example of comparison 1 example 1, methyl silicate (molecular weight 1000 [about]) was used instead of moisture powder type colloidal silica, and the tabular Plastic solid and the glass laminate were obtained like the example 1. The light transmission between the glass of the obtained glass laminate was 88%. However, JIS R When the heating curve of 1311 "the fire test approach of the structural fire door" performed the heat test, glass carried out crack ignition in heating time 5 minutes, glass was omitted after 7 minutes, and flame and smoke penetrated at the heating rear face.

[0061]

[Effect of the Invention] By this invention, it can manufacture cheaply and the glass laminate excellent in transparency, fire retardancy, thermal resistance, refractoriness, firesafety, flame-resistance, protection-from-smoke nature, safety, crime prevention nature, soundproofing, endurance, lightfastness, weatherability, shock resistance, penetration-proof, boiling water resistance, the scattering tightness of the pasted-up glass, and chemical resistance etc. can be offered.

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/05/10